

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-285680

(43) 公開日 平成4年(1992)10月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 175/04	P H P	7602-4 J		
C 0 8 J 7/04	C E Q	7258-4 F		
// B 6 0 R 13/06		7912-3 D		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平3-74531	(71) 出願人	000241463 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1 番地
(22) 出願日	平成3年(1991)3月14日	(72) 発明者	村知 達也 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1 番地 豊田合成株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 糟谷 敬彦

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【要約】

【目的】被塗布物表面との密着性がよく、耐摩耗性の優れた塗料組成物、及びこの塗料組成物を塗布してなる自動車用ウエザストリップ、及びこの塗料組成物を基材側面に塗布してなるテープを提供する。

【構成】ポリオール、トリエタノールアミンとポリイソシアナートよりなり、末端NCO基を有するウレタン組成物、フッ素樹脂、シリコーンオイル、シリコーンジアミン、ハロゲン化剤よりなる塗料組成物を用いる。この塗料組成物はゴム、樹脂、繊維等の基材との密着性に優れ、塗布した場合、耐摩耗性を向上させる。また、テープ側面にこの塗料組成物を塗布すると、テープの剥離強度を向上させる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオール／トリエタノールアミン＝1／0.05～2（モル当量比）とポリイソシアナートよりなり、OH／NCO＝1／1.5～7（モル当量比）であるウレタン組成物100重量部、フッ素樹脂2～100重量部、シリコンオイル5～200重量部、シリコンジアミン、ハロゲン化剤0.002～20重量部よりなり、前記シリコンジアミンの末端NH₂基と前記ウレタン組成物の末端NCO基のモル当量比が0.7～1.3であることを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】 ポリオール／トリエタノールアミン＝1／0.05～2（モル当量比）とポリイソシアナートよりなり、OH／NCO＝1／1.5～7（モル当量比）であるウレタン組成物100重量部、フッ素樹脂2～100重量部、シリコンオイル5～200重量部、シリコンジアミン、ハロゲン化剤0.002～20重量部よりなり、前記シリコンジアミンの末端NH₂基と前記ウレタン組成物の末端NCO基のモル当量比が0.7～1.3であることを特徴とする塗料組成物を塗布してなる自動車用ウエザストリップ。

【請求項3】 ポリオール／トリエタノールアミン＝1／0.05～2（モル当量比）とポリイソシアナートよりなり、OH／NCO＝1／1.5～7（モル当量比）であるウレタン組成物100重量部、フッ素樹脂2～100重量部、シリコンオイル5～200重量部、シリコンジアミン、ハロゲン化剤0.002～20重量部よりなり、前記シリコンジアミンの末端NH₂基と前記ウレタン組成物の末端NCO基のモル当量比が0.7～1.3であることを特徴とする塗料組成物を基剤の側面に塗布してなるテープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はゴム、樹脂製品等の塗装に適した塗料組成物、及びこの塗料組成物を塗布してなる自動車用ウエザストリップ、及びこの塗料組成物を基材の側面に塗布してなるテープに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、NR、SBR、BR、IIR、CR、NBR、IR、EPDM、EPT等のゴムや、木綿、レーヨン、ABS、PS等の樹脂、繊維は耐摩耗性が非常に悪い。これらにナイロン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリルエチレン系樹脂等の樹脂系塗料およびBR、CR、SBR等のゴム系塗料を塗布し摩耗を行なった場合、

(A) ゴム、合成樹脂製品、繊維との密着性がないため摩耗中基材と塗料がはがれる不具合が発生する

(B) 塗料自体に耐摩耗性がないため耐摩耗性にとばしいという問題がある。

【0003】 また、自動車に使用されているサイドモ

2

ックスリムーバーがサイドモールとテープの間に浸透して接着面積が小さくなり、剪断強さ、剥離強さが低下するという問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は上記問題を解消し、被塗布物表面との密着性がよく、耐摩耗性の優れた塗料組成物、及びこの塗料組成物を塗布してなる自動車用ウエザストリップ、及びこの塗料組成物を基材の側面に塗布してなるテープを提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、これらの欠点を改良するための研究をつづけ、その結果、下記発明を完成した。

【0006】 本発明の塗料組成物とはポリオール、トリエタノールアミンとポリイソシアナート（OH／NCO＝1／1.5～7）よりなるウレタン組成物100重量部、フッ素樹脂2～100重量部、シリコンオイル5～200重量部、ハロゲン化剤0.002～20重量部、シリコンジアミンよりなる塗料組成物である。ハロゲン化剤は、0.002重量部未満では耐摩耗性に欠け、20重量部をこえるとゲル化してしまい、塗料組成物に適したものが得られない。

【0007】 本発明の自動車用ウエザストリップとはポリオール、トリエタノールアミンとポリイソシアナート（OH／NCO＝1／1.5～7）よりなるウレタン組成物100重量部、フッ素樹脂2～100重量部、シリコンオイル5～200重量部、ハロゲン化剤0.002～20重量部、シリコンジアミンよりなる塗料組成物を塗布してなる自動車用ウエザストリップである。

【0008】 本発明のテープとはポリオール、トリエタノールアミンとポリイソシアナート（OH／NCO＝1／1.5～7）よりなるウレタン組成物100重量部、フッ素樹脂2～100重量部、シリコンジアミン5～200重量部、ハロゲン化剤0.002～20重量部、シリコンジアミンよりなる塗料組成物を基材側面に塗布してなるテープである。

【0009】

【実施例】 以下に、第1発明を具体化した実施例について説明する。

（第1発明の実施例） 本発明で用いるポリオールとは、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリンのプロピレンオキシド付加体、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド付加体、ペンタエリストールのプロピレンオキシド付加体等であり、ポリイソシアナートとはMDI、TDI、NDI、IPDI、XDI等である。

【0010】 フッ素樹脂としては、4-フッ化エチレン樹脂、4-フッ化エチレン-6-フッ化プロピレン共重合樹脂、3-フッ化塩化エチレン樹脂、フッ化ビニリデ

ン樹脂等であり、シリコンオイルとはジメチルシリコンオイル、メチル塩化シリコンオイル、メチルヒドロジエンシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、フロロシリコンオイル等である。

【0011】 溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリクロルエチレン、塩化エチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソプロピル、アニソール、テトラヒドロフラン等を用いる。

【0012】 a) 塗料組成物の調製

上記のポリオール、トリエタノールアミン、ポリイソシアナート、溶剤を適宜選択して使用し（選択例を表-1に示す）、乾燥窒素ガス中、80℃で3時間反応させ、末端にNCO基をもつウレタンプレポリマーを合成した後、このウレタンプレポリマー（固形分）100重量部に対して、フッ素樹脂2~100重量部、シリコンオイル5~200重量部、ハロゲン化剤0.002~20重量部、シリコンジアミン（シリコンジアミンの末端NH₂基とウレタン組成物の末端NCO基のモル当量比が0.7~1.3）を加え（ハロゲン化剤、シリコンジアミンを表-2に示す）、さらに溶剤を加えて塗布に適した粘度に調整する。この場合フッ素樹脂のかわりに二硫化モリブデン、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエチレン、酸化ケイ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレイ等を使用してもよい。

【0013】 b) 基材の調製

EPDM100重量部に対して、カーボンブラック70重量部、鉱物油35重量部、亜鉛華7重量部、ステアリン酸2重量部、加硫促進剤2重量部、イオウ1.5重量部のゴム配合物を160℃で30分間加硫した。また、耐摩耗試験方法は、下記条件で行い摩耗減量で耐摩耗性を評価した。

試験機：テーパー式ロータリアプレス

（株式会社東洋精機製作所製）

試験条件：摩耗輪…H-22、荷重…1kg

摩耗回転速度…60rpm

試料寸法…100mm×100mm

摩耗回転…1000回

【0014】 このようにして得られた本発明の塗料組成物を用いた耐摩耗性の試験結果を表-4に示す。

【0015】 以下に第2発明を具体化した実施例について説明する。

（第2発明の実施例）第1発明の実施例の基材と同じ配合のEPDM配合物を押出し成形後、160℃で30分加硫し、自動車用ウエザストリップであるグラスランを製造し、上記塗料組成物（表-1、2に示す）を塗布して摩耗試験を行った。

【0016】 また、耐摩耗試験方法は、下記条件で行った。

試験機：KI型摩耗試験機

試験条件：摩耗子…ガラス（厚さ5mm）

荷重…3kg

摩耗子サイクル…60rpm

摩耗子のストローク…145mm

【0017】 試験結果を表-5に示す。尚、加硫ゴム、樹脂を基材とする他の自動車用ウエザストリップに上記塗料組成物を塗布した場合も同様の結果が得られた。

【0018】 以下に第3発明を具体化した実施例について説明する。

（第3発明の実施例）8倍発泡のポリエチレンを基材とする粘着テープ側面に、上記塗料組成物（表-1、3に示す）を塗布し、この粘着テープの剪断強さ、剥離強さの試験を行った。試験方法は、ガソリン、ワックスリムーバーに室温（23℃）で1時間放置して、接着面積、剪断強さで評価した。試験結果を表-6に示す。尚、基材に他のゴム、樹脂、紙、繊維等を用いた粘着テープの場合も同様の結果が得られた。

【0019】

【発明の効果】 これらの塗料組成物は被塗布物に塗布した場合、被塗布物の材料特性を損なうことなく、塗膜が被塗布物表面との優れた密着性を有し、優れた耐摩耗性を示す。また、テープ側面に塗布した場合も溶剤の浸透に対して十分な接着面積と剪断強さを確保することができる。

【0020】

表-1 ウレタン組成物

ウレタン 番号	ポリオール 100重量部	TEA (重量部)	ポリイソ シアナート	OH/ NCO
①	PPG3000	0.7	MDI	1/4
②	TG3000	2.0	NDI	1/4
③	PPG1000	0.05	XDI	1/4
④	PPG2000	1.5	IPDI	1/4
⑤	TG1000	1.5	MDI	1/3
⑥	TG2000	1.5	MDI	1/5
⑦	PPG3000	2.5	TDI	1/4
⑧	TG3000	0.01	MDI	1/4

【0021】

表-2 ハロゲン化剤、シリコーンジアミン (第1, 2発明)

	ハロゲン化剤 (重量部)	シリコーンジアミン	
		アミン当量	平均分子量
実施例1	TCIA 0.002	840	1680
" 2	" 1.000	840	1680
" 3	" 10.000	840	1680
" 4	" 20.000	840	1680
" 5	NBA 0.002	840	1680
" 6	" 1.000	840	1680
" 7	" 10.000	1940	3880
" 8	" 20.000	1940	3880
" 9	t-BEC 0.002	1940	3880
" 10	" 1.000	1940	3880

【0022】

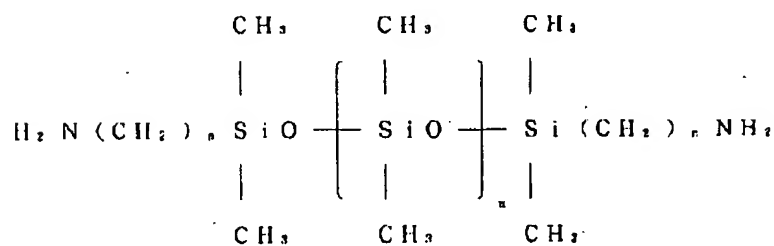
表-2 (つづき)

ハロゲン化剤、シリコーンジアミン (第1, 2発明)

	ハロゲン化剤 (重量部)	シリコーンジアミン	
		アミン当量	平均分子量
# 11	# 10.000	1940	3880
# 12	# 20.000	1940	3880
比較例1	TCIA 0.0005	840	1680
# 2	30.0000	840	1680
# 3	t-BEC 0.0005	1940	3880
# 4	30.0000	1940	3880
# 5	なし	—	—
# 6	なし	—	—

【0023】

シリコーンジアミン

 $n = 1 \sim 20$

【0024】

表-3 ハロゲン化剤、シリコーンジアミン (第3発明)

	ハロゲン化剤 (重量部)	シリコーンジアミン	
		アミン当量	平均分子量
実施例1	TCIA 0.002	840	1680
# 2	# 1.000	840	1680
# 3	# 10.000	840	1680
# 4	# 20.000	840	1680

# 5	NBA 0.002	840	1680
# 6	" 1.000	1940	3880
# 7	" 20.000	1940	3880
# 8	t-BHC 0.002	1940	3880
# 9	" 1.000	1940	3880
# 10	" 20.000	1940	3880

【0025】

表-3 (つづき)

ハロゲン化剤、シリコーンジアミン (第3発明)

	ハロゲン化剤 (重量部)	シリコーンジアミン	
		アミン当量	平均分子量
比較例1	なし	—	—
# 2	なし	—	—

【0026】

表-4 第1発明の実施例

	ウレタン /重量部	ポリイソシアネート /重量部	シリコーン油 /重量部	NH ₂ /NCO	摩耗量/ mg/1000回
実施例1	①100	20	5	0.7	4.1
# 2	② "	20	10	0.8	4.0
# 3	③ "	20	200	0.9	3.3
# 4	④ "	5	10	1	5.4
# 5	⑤ "	10	10	1.2	5.3

11

12

” 6	⑥ ”	100	10	1.3	4.6
” 7	① ”	10	10	0.7	5.8
” 8	② ”	10	10	0.8	5.0
” 9	③ ”	10	10	0.9	5.0
” 10	④ ”	10	10	1	5.3

○内の数字は表-1のウレタン番号に対応する

【0027】

表-4 (つづき) 第1発明の実施例

	ウレタン /重量部	フッ素樹脂 /重量部	シリコンオイル /重量部	NH ₂ /NCO	摩耗量/ mg/1000回
” 11	⑤ ”	10	10	1.2	4.9
” 12	⑥ ”	10	10	1.3	5.4
比較例1	⑦ 100	10	10	0.6	571.3
” 2	⑧ ”	10	10	1.4	ゲル化
” 3	① ”	10	1	0.6	659.2
” 4	① ”	1	1	1.4	ゲル化
” 5	① ”	10	なし	——	2438.6
” 6	① ”	100	なし	——	3951.6

○内の数字は表-1のウレタン番号に対応する

【0028】

表-5 第2発明の実施例

	ウレタン /重量部	フッ素樹脂 /重量部	シリコンオイル /重量部	NH ₂ /NCO	摩耗回数 30000回
実施例1	①100	20	5	0.7	0(合格)
" 2	② "	20	10	0.8	0
" 3	③ "	20	200	0.9	0
" 4	④ "	5	10	1	0
" 5	⑤ "	10	10	1.2	0
" 6	⑥ "	100	10	1.3	0
" 7	① "	10	10	0.7	0
" 8	② "	10	10	0.8	0
" 9	③ "	10	10	0.9	0
" 10	④ "	10	10	1	0

○内の数字は表-1のウレタン番号に対応する

【0029】

表-5 (つづき) 第2発明の実施例

	ウレタン /重量部	フッ素樹脂 /重量部	シリコンオイル /重量部	NH ₂ /NCO	摩耗回数 30000回
" 11	⑤ "	10	10	1.2	0
" 12	⑥ "	10	10	1.3	0
比較例1	⑦100	10	10	0.4	210
" 2	⑧ "	10	10	1.5	ゲル化
" 3	① "	10	1	0.4	530
" 4	① "	1	1	1.5	ゲル化
" 5	① "	10	—	—	50
" 6	① "	100	—	—	20

○内の数字は表-1のウレタン番号に対応する

【0030】

表-6 第3発明の実施例

実施例	ウレタン /重量部	シリコンオイル /重量部	フッ素樹脂 /重量部	溶 剤	接着面積 (%)	剪断強さ (Kg/cm)
1	① 100	5	20	ガソリン	95	8.2
2	② "	10	20	"	94	8.3
3	③ "	200	20	"	97	8.4
4	④ "	10	5	"	98	8.4
5	⑤ "	10	10	"	96	8.3
6	⑥ "	10	100	ワックスリムーバ	95	8.3
7	① "	10	10	"	94	8.3
8	② "	10	10	"	94	8.2
9	③ "	10	10	"	95	8.4
10	④ "	10	10	"	95	8.2

○内の数字は表-1のウレタン番号に対応する

【0031】

表-6 (つづき) 第3発明の実施例

比較例	ウレタン /重量部	シリコンオイル /重量部	フッ素樹脂 /重量部	溶 剤	接着面積 (%)	剪断強さ (Kg/cm)
1	なし	なし	なし	ガソリン	35	1.5
2	なし	なし	なし	ワックスリムーバ	31	1.5

○内の数字は表-1のウレタン番号に対応する

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L4: Entry 4 of 10

File: DWPI

Oct 9, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-386549

DERWENT-WEEK: 199247

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Paint compsn. for rubber and resin prods. - contains fluoro-resin, silicone oil, silicone di:amine, halogenating agent and urethane compsn. contg. poly:ol-tri:ethanolamine and poly:isocyanate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

TOYODA GOSEI KK

CODE

TOZA

PRIORITY-DATA: 1991JP-0074531 (March 14, 1991)

Search Selected

Search ALL

Clear

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 04285680 A	October 9, 1992		009	C09D175/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04285680A	March 14, 1991	1991JP-0074531	

INT-CL (IPC): B60R 13/06; C08J 7/04; C09D 175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04285680A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. contains (a) 100 pts.wt. (solid content) of a urethane compsn. consisting of polyol/triethanol amine (1/0.05-2 by mol. equiv. ratio) and polyisocyanate, where OH/NCO is 1/1.5-7; (b) 2-100 pts.wt. of a fluorine resin; (c) 5-200 pts.wt. of silicone oil; (d) silicone diamine; and (e) 0.02-20 pts.wt. of halogenating agent. The mol. equiv. ratio of the end gps. of -NH2 of (d)/-NCO of (a) is 0.7-1.3.

USE/ADVANTAGE - The paint compsn. is suitable for coating rubber and resin prods.

In an example, (a) was obtd. by reacting a polyester diol (e.g., polyethylene oxide glycol), a polyether diol (e.g., reaction prods. of ethylene glycol with adipic acid, etc.), diisocyanate (e.g., MDI, TDI, etc.) and a solvent (e.g., benzene and toluene) at 80 deg.C in dry N2 gas for 3 hrs. and adding a low mol. diol and a solvent to cause a further reaction for 30 mins. The obtd. urethane prepolymer has -NCO at its end.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PAINT COMPOSITION RUBBER RESIN PRODUCT CONTAIN FLUORO RESIN SILICONE
OIL SILICONE DI AMINE HALOGENATED AGENT URETHANE COMPOSITION CONTAIN POLY OL TRI
ETHANOLAMINE POLY ISOCYANATE

DERWENT-CLASS: A25 A82 G02 Q17

CPI-CODES: A04-E10; A05-G01E1; A06-A00E1; A07-A04E; A07-A04F; A12-B01C; A12-B01F;
A12-B01K; A12-T05; G02-A01A; G02-A02C; G02-A02D; G02-A02H;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0009 0013 0037 0210 0218 0224 0231 1294 1296 1297 1298 1304 1306
1319 1450 1594 1758 1762 1766 1855 2003 2148 2152 2185 2198 2318 2507 2511 2718
2726 2746 2792 2795 2815 2829 3003 3300

Multipunch Codes: 014 028 032 038 04- 040 05- 062 064 075 13- 150 155 157 160 169
170 171 196 198 209 210 229 231 239 240 241 316 332 333 334 336 344 346 359 38- 398
42& 44& 443 475 477 57& 623 625 629 656 668 672 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-171724

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-294692

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)